

Aus dem Institut für Biochemie und Endokrinologie
der Justus Liebig-Universität Giessen
Direktor: Professor Dr. Dr. W. Boguth

Zur Antioxidanswirkung einiger Tocopherole in wässriger Phase

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
bei der Veterinärmedizinischen Fakultät
der Justus Liebig-Universität Giessen

Eingereicht von
HEINRICH WIESMANN
Tierarzt aus Würzburg

Giessen 1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545931_0010

Aus dem Institut für Biochemie und Endokrinologie
der Justus Liebig-Universität Giessen
Direktor: Professor Dr. Dr. W. Boguth

Zur Antioxidanswirkung einiger Tocopherole in wässriger
Phase

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
bei der Veterinärmedizinischen Fakultät
der Justus Liebig-Universität Giessen

Eingereicht von
Heinrich Wiesmann
Tierarzt aus Würzburg

Giessen 1970

Mit Genehmigung der Veterinärmedizinischen Fakultät
in Gießen

Dekan: Prof. Dr. H. Tillmann

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. W. Boguth

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juli 1970



Inhalt

	Seite
1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht	1
2.2 Reaktion nicht-konjugierter Polyolefinkörper mit Sauerstoff	3
2.3 Autoxidation in Gegenwart von Katalysatoren	5
2.31 Einfluß der Katalysatoren auf den Ketten- beginn	5
2.32 Einfluß der Katalysatoren auf das Ketten- wachstum	6
2.33 Einfluß von Katalysatoren auf den Ketten- abbruch	7
2.34 Katalytischer Zerfall von Hydroperoxiden	8
2.4 Autoxidation in Gegenwart eines Katalysators und eines Antioxidans	8
3. Experimenteller Teil	11
3.1 Material	11
3.2 Methode	12
3.3 Ergebnisse	13
3.31 Ermittlung optimaler Reaktionsbedingungen	13
3.32 Untersuchung verschiedener Katalysatoren im Reaktionssystem A	18
3.33 Versuche im Reaktionssystem B	22
3.34 Versuche im Reaktionssystem C	27
3.35 Versuche im Reaktionssystem C mit verschiedenen Tocopherolen	30
3.4 Diskussion	39
4. Zusammenfassung	41
Literaturverzeichnis	42
Lebenslauf	

1. Einleitung

Zahlreiche Stoffe sind unbeständig gegenüber Sauerstoff. Dazu gehören vor allem Verbindungen mit einfachen, konjugierten und isolierten Doppelbindungen z. B. Olefine, ungesättigte Aldehyde.

Die Oxidation von Substraten, die in einer Sauerstoffaufnahme aus der Luft besteht, wird Autoxidation genannt.

Autoxidationsprozesse lassen sich durch bestimmte Katalysatoren erheblich beschleunigen. Salze der Übergangsmetalle Eisen, Mangan, Kobalt, Kupfer sowie deren Komplexverbindungen mit EDTA und Phthalocyanin gehören zu den wirksamsten Katalysatoren.

Die Sauerstoffaufnahme kann durch bestimmte Verbindungen - Antioxidantien - verhindert bzw. verzögert werden. Daher wurden viele Verbindungen empirisch untersucht und geprüft, um die Lebensdauer oxidationsempfindlicher Substrate zu verlängern. Als Antioxidantien wirken Phenole, Amine, Mercaptane u. a..

Zu den natürlich vorkommenden Antioxidantien gehören auch die Tocopherole. Ihre Antioxi-dan-seigenschaften wurden bisher vorwiegend in unpolaren Lösungen untersucht (1). Daher war es wünschenswert, die Hemmwirkung von Tocopherolen in wässriger Phase zu prüfen.

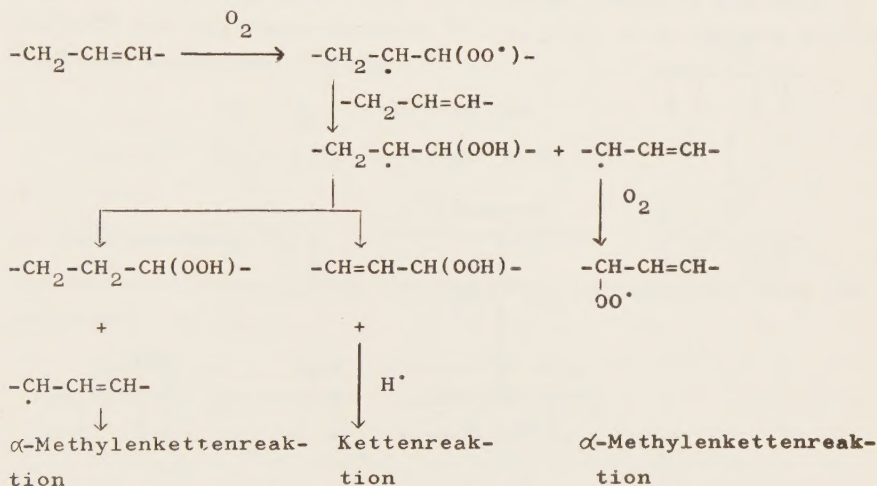
Ziel dieser Arbeit war es, ein System zu finden, in dem sowohl Linolsäure bzw. Linolsäuremethylester als auch Tocopherole in stabiler wässriger Phase vorliegen, um das Verhalten von Tocopherolen gegenüber einem Oxidationskatalysator bei 30° bzw. 40°C zu untersuchen.

2. Literaturübersicht

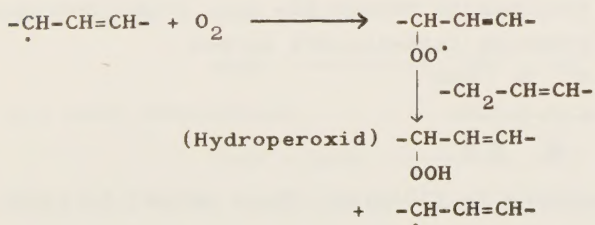
Die ersten Beobachtungen einer Autoxidation wurden in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts gemacht (2)..Seitdem sind zahlreiche Arbeiten erschienen, die sich mit diesem Thema befassen. Über neuere Arbeiten und Anschauungen wird im folgenden berichtet.

2.1 Die Autoxidation einfach ungesättigter Verbindungen

Die Abspaltung eines Wasserstoffatoms von einer α -Methylengruppe benötigt beträchtliche Energie. Es ist die Auffassung verschiedener Autoren (3, 4, 5, 6, 7), daß der oxidative Angriff des aktivierten Sauerstoffs an der Doppelbindung und nicht an der α -Methylenbindung erfolgt. Dieser Reaktionsschritt soll jedoch ausreichen, eine α -Methylenkettenreaktion auszulösen, obwohl er nur im untergeordneten Ausmaß auftritt:



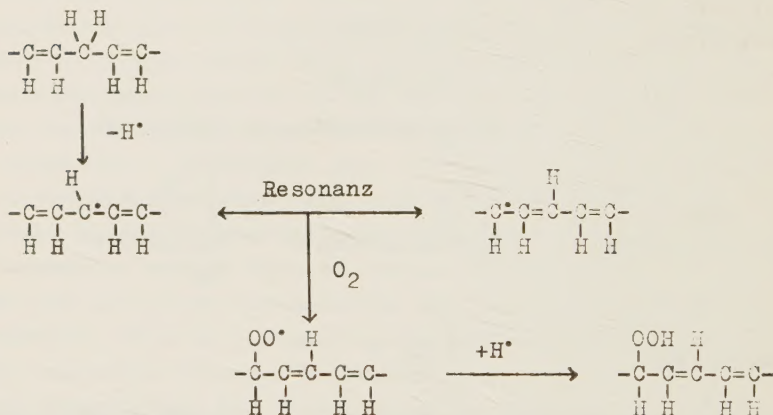
Die eigentliche Kettenreaktion wird repräsentiert durch:



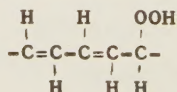
usw.

2.2 Reaktion nicht-konjugierter Polyolefinkörper mit Sauerstoff

Bei diesen Verbindungen ist die α -Methylengruppe durch zwei benachbarte Doppelbindungen aktiviert, so daß die Reaktion des Sauerstoffes mit dieser Gruppe erleichtert wird. Die Autoxidationsgeschwindigkeit ist hierbei 20 bis 40 mal größer als bei Monoolefinen. Als Beispiel wird der Verlauf der Linoleat - Autoxidation dargestellt (8) :



Diese Reaktion führt zu cis, trans-Hydroperoxidverbindungen. Auch eine geringe Menge nicht-konjugierter Hydroperoxide wird gebildet. Unter bestimmten Bedingungen können die cis, trans-Hydroperoxide zu trans, trans-Produkten isomerisiert werden :

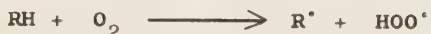


Der Autoxidationszyklus in flüssiger Phase umfaßt folgende Schritte:

a). Kettenbeginn

Beim Start der Oxidation bilden sich zunächst Radikale durch Einwirkung des gelösten Sauerstoffes auf den Kohlenwasserstoff in

bi- oder trimolekularer Reaktion



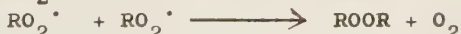
b) Kettenwachstum

Das Radikal $R^\cdot$ setzt sich mit Sauerstoff zum Peroxyl-Radikal $RO_2^\cdot$ um. Aus diesem und dem Substrat RH entsteht ein Hydroperoxid und ein neues Radikal $R^\cdot$, welches eine weitere Kettenreaktion auszulösen vermag



c) Kettenabbruch

Der Kettenabbruch erfolgt durch Rekombinationsreaktionen verschiedener Radikale



d) Zerfall der Hydroperoxide, Kettenübertragung

Der Zerfall der Hydroperoxide kann jeweils unter Radikalbildung sowohl monomolekular



als auch bimolekular



oder auch durch Reaktion mit dem Substrat



stattfinden.

Die OH-Bindungsenergie des Wassermoleküls, das in den beiden letzten Reaktionen gebildet wird, ist beträchtlich größer als

die aufgebrochene CH-Bindung des Kohlenwasserstoffes oder die OH-Bindung des Hydroperoxides. Daher scheinen diese Reaktionen energetisch gegenüber einem unimolekularen Zerfall eines Hydroperoxides im Radikal begünstigt zu sein (9).

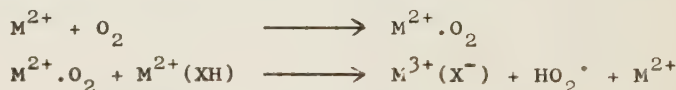
2.3 Autoxidation in Gegenwart von Katalysatoren

2.31 Einfluß der Katalysatoren auf den Kettenbeginn

a) Die direkte Reaktion von Metallionen mit Sauerstoff verläuft nach



Das O_2^- -Anionradikal kann durch Protonen-Aufnahme in $HO_2^{\bullet}$ übergehen, das seinerseits eine Kettenreaktion auszulösen vermag. Bei der Reaktion von Metall- O_2 -Komplexen mit Metall-Substrat-Komplexen entsteht ebenfalls ein $HO_2^{\bullet}$ -Radikal (10, 11, 12, 13).

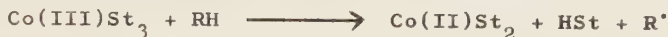


Andererseits sind viele Beispiele einer reversiblen Komplexbildung mit Sauerstoff bekannt, bei denen keine Valenzänderung des zentralen Metallions beobachtet wird. Erwähnt seien hier Hämoglobin, Mn(III)-Phthalocyanin (14) und Co(II)-Histidin (vgl. 15, S. 317). Valenzwechsel wird beobachtet bei dem Phthalocyaninkomplex von Fe(II) (1). Alle hier erwähnten Komplexe sind hervorragende Autoxidationskatalysatoren

b) In peroxidfreien Systemen kann ein Kohlenwasserstoff katalytisch oxidiert werden, wenn das Zentralion des Katalysators in seiner höchsten Wertigkeitsstufe vorliegt. So scheint der Kettenstart durch Co(III)-Ionen in wässriger Lösung mit hoher Geschwindigkeit stattzufinden, wie die Oxidation von Toluol, Alkoholen und Äthern durch Co(III)-Perchlorat zeigt (9).

Radikale können in einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel und

mit Co(III)-Stearat (Co(III)St_3) als Katalysator wie folgt entstehen



Bei der Oxidation von Linolsäure in Benzol und von 2-Methyl-2-buten in Essigsäure in Gegenwart von Co(III) ist die Geschwindigkeit des Kettenstarts eine lineare Funktion der Konzentration des dreiwertigen Kobalts (vgl. 9, S. 95).

2.32 Einfluß von Katalysatoren auf das Kettenwachstum

Übergangsmetallsalze beeinflussen neben der Reaktionsgeschwindigkeit auch das Verhältnis der Reaktionsprodukte. Dies besagt, daß die Katalysatoren an der Kettenfortpflanzung teilnehmen. So kann man am Oxidationsablauf von n-Decan zeigen, daß der Zusatz von Kobaltstearat die Reihenfolge des Auftretens der Reaktionsprodukte und den Mechanismus des Kettenwachstums wesentlich ändert (9).

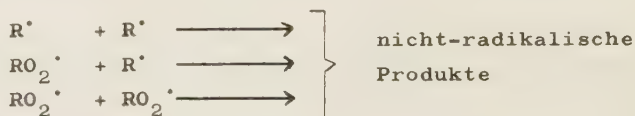
Die Aufklärung des Mechanismus der Alkoholbildung ergab, daß sich Säure, Alkohol und Peroxide hauptsächlich aus dem Peroxyl-Radikal $\text{RO}_2^\cdot$ bilden. Auch andere Autoren kommen zu dem Schluß, daß die Hauptmengen an Alkoholen, Ketonen und anderen Oxidationsprodukten in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen im wesentlichen direkt aus $\text{RO}_2^\cdot$ entstehen (9). Jedoch ist die Bildung von Alkoholen ebenso gut denkbar nach



Heterogene Katalysatoren können ebenfalls zur Kettenfortpflanzung bei der Flüssigphasen-Oxidation beitragen (9). So kann ein Peroxyl-Radikal auf der Oberfläche von Feststoffen isomerisieren und anschließend unter Spaltung einer C-C - oder C-H -Bindung zerfallen.

2.33 Einfluß von Katalysatoren auf den Kettenabbruch

Der Kettenabbruch erfolgt durch Rekombinationsreaktionen verschiedener Radikale :



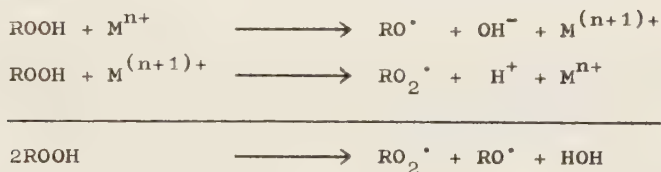
Diese Reaktionen können sowohl Peroxide (ROOR) und Sauerstoff als auch Alkohole, Ketone und Säuren liefern. Ähnliche Reaktionen wurden ebenfalls für den Kettenabbruch bei der katalytischen Oxidation vorgeschlagen. So können sowohl in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen als auch durch Wechselwirkung der Radikale mit den Metallionen in einem niedrigen Wertigkeitszustand stabile Radikale entstehen. Hierauf scheint die hemmende Wirkung von Übergangsmetallsalzen in ihrem niedrigsten Oxidationszustand zu beruhen. Ein derartiges Ion kann eine Kette durch Reaktion mit Hydroperoxiden einleiten und durch Reaktion mit Peroxyl-Radikalen abbrechen.

In einigen Fällen wurde die hemmende Wirkung von Kobalt-, Kupfer- und Manganionen beobachtet. So führt eine sehr geringe Änderung der Metallionenkonzentration in einem Autoxidationsansatz zu einem plötzlichen Übergang von Selbstbeschleunigung zu stationärem Verhalten. Demnach können Übergangsmetallionen die Autoxidation beschleunigen oder hemmen.

Dieses eigentümliche Verhalten weist auf die Teilnahme des Metallions sowohl beim Start als auch beim Abbruch der Ketten hin. Die hemmende Wirkung der Übergangsmetallverbindungen scheint nicht nur vom Metallion, sondern auch vom Anion oder Liganden abzuhängen (9).

2.34 Katalytischer Zerfall von Hydroperoxiden

Übergangsmetallsalze beschleunigen den Zerfall von Hydroperoxiden :



Die Summe dieser Gleichungen entspricht einem bimolekularen Zerfall der Hydroperoxide ohne Katalysator in der Anfangsphase der Autoxidation.

2.4 Autoxidation in Gegenwart eines Katalysators und eines Antioxi-dans

Die Anwesenheit eines phenolischen Antioxi-dans in einem Autoxi-dationsprozess führt zu einem typischen Verlauf der Sauerstoffabsorption in Abhängigkeit von der Zeit: Nach einer Periode starker Hemmung (Induktionsphase) steigt die Sauerstoffabsorption der Probe schnell an und erreicht schließlich die Geschwindigkeit des nicht-inhibierten Prozesses. Die Dauer dieser Induktionsperiode ist in vielen Fällen der Ausgangskonzentration des Antioxi-dans proportional.

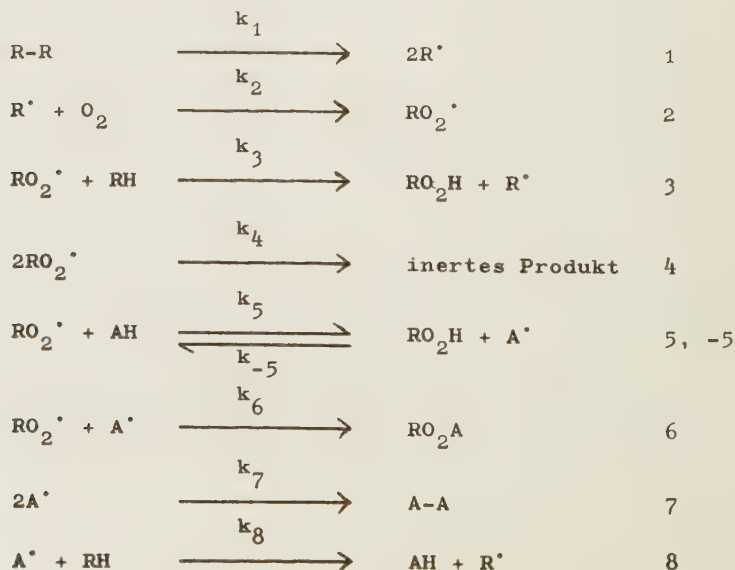
Man kann daher bei bestimmten Initiatoren das Verhältnis der während der Inhibitionszeit aus dem Initiator gebildeten Radikalkonzentration zur Ausgangskonzentration des Inhibitors berechnen.

Auf Grund solcher Berechnungen wird vermutet, daß der Inhibitor durch Reaktion mit Peroxyl-Radikalen in stöchiometrisch einfachen Prozessen den Kettenabbruch bewirkt. Für Hydrochino-ne kann die Abbruchreaktion so beschrieben werden (16)



Die Radikalabbruchreaktion kann auch von nicht-radikalischen Reaktionen überlagert werden; dies hängt vom jeweiligen Reaktionssystem und den Reaktionspartnern ab.

Die Geschwindigkeit der nicht-inhibierten Oxidation eines Kohlenwasserstoffes ist bei konstanter Radikalbildungsgeschwindigkeit abhängig von der Summe zweier konkurrierender Reaktionen. Die erste Reaktion k_3 besteht aus einer Wasserstoffabspaltung aus dem Kohlenwasserstoff durch das die Reaktionskette fortführende Peroxyl-Radikal, die zweite k_4 ist die bimolekulare Abbruchreaktion zweier Peroxyl-Radikale. Im Gegensatz hierzu muß bei der Oxidation eines Kohlenwasserstoffes in Gegenwart eines phenolischen Antioxidans eine größere Zahl von Reaktionen berücksichtigt werden (16):



AH bezeichnet das Phenol, A' das daraus entstandene Phenoxyl-Radikal. Phenolische Antioxidantien können nach ihrem Verhalten in zwei Klassen eingeteilt werden, nämlich in sterisch gehinderte und sterisch nicht-gehinderte.

Zu den sterisch gehinderten Antioxidantien rechnet man u. a. 2,6-Di-tert.-Butylphenol, und zu den sterisch nicht-gehinderten z. B. Phenol, p-Phenylphenol und 4-Methoxyphenol.

Beide Gruppen unterscheiden sich durch den unterschiedlichen Verlauf der Reaktionen 6 und 7 auf der einen, -5 und 8 auf der anderen Seite.

Bei den sterisch gehinderten Antioxidantien überwiegt die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktionen 6 und 7, so daß nur das Peroxyl-Radikal die Reaktionskette fortsetzen kann. Dagegen konkurrieren bei den sterisch nicht-gehinderten Antioxidantien die Reaktionen 6 und 7 mit -5 und 8. Hier können demnach zwei Radikale die Kette fortführen, das Peroxyl- und das Phenoxyl-Radikal (16, S. 557).

Die Tocopherole können zu den sterisch wenig gehinderten Antioxidantien gezählt werden.

3. Experimenteller Teil

3.1 Material

Geräte:

Warburg Modell V1 85

Doppelkapillar-Manometer A 02-30 k

Reaktionsgefäße A 05-00 k bzw. A 05-00 kw

Substanzen:

D, L- α -Tocopherol	Hoffmann-La Roche AG
D, L- β -Tocopherol	"
D, L- γ -Tocopherol	"
Linolsäure	Fluka
Linolsäuremethylester	"
Pril	Böhme Chemie GmbH
Tween 20 (laurylsorbitan polyäthylenglykoläther)	Serva
Tween 80 (oleylsorbitan polyäthylenglykoläther)	"
Äthanol	Merck AG
Isopropanol	"
di-Natriumhydrogenphosphat	"
TRIS-Puffer	"
Borax	"
Fe(II)-o-Phenanthrolin	"
Hämin	
Fe(II)-, Co(III)-EDTA	selbst hergestellt
Co(III)-Histidin	" "
Co(III)- $\alpha\alpha'$ -Dipyridyl	" "
Co(III)-Tetrazaporphin	" "
Cu(II)-, Co(II)-, Co(III)-Pyrophosphatkomplex	" "
Fe(II)-, Co(II)-Phtalocyanintetrasulfonsaures Natrium	" "

3.2 Methode

Die Versuche wurden mit der WARBURG-Technik ausgeführt, die auf der manometrischen Bestimmung der Partialdruckänderung bei konstantem Volumen beruht.

Das WARBURG-Modell VL 85 und die Doppelkapillar-Manometer A 02-30 k zusammen mit den Reaktionsgefäßen A 05-00 bzw. A 05-00 kw wurden in allen Versuchen verwendet. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit blieben die einmal gebildeten Manometer-Reaktionsgefäß-Paare zusammen. Vierzehn solcher Paare konnten zu einem Versuch verwendet werden. Zwei dienten jeweils als Thermobarometer zur Korrektur von Luftdruckschwankungen.

Das Wasserbad hatte eine Temperatur von 30° bzw. 40°C. Die Schüttelfrequenz betrug 80/min und die Amplitude 5 cm. Das Substrat bzw. das Substrat im Gemisch mit dem zu prüfenden Antioxidans wurden stets in den Hauptraum des Reaktionsgefäßes, der Katalysator dagegen in den Seitenarm gefüllt. Nach einer Temperierphase von 10 Minuten wurden die Manometer geschlossen. Die Reaktion wurde durch Zugabe des Katalysators in den Hauptraum gestartet, wobei Manometer und Reaktionsgefäß kurz aus dem Wasserbad genommen und gekippt werden mußten.

Der Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend wurden die Manometer in Intervallen von 10 bzw. 20 Minuten abgelesen.

Die Manometerablesungen geben die Druckdifferenz an, die zwischen dem Gasraum des Reaktionsgefäßes und der Atmosphäre bestand. Die verbrauchte Gasmenge x in μl ergab sich aus der Druckdifferenz h der am Manometer abgelesenen Werte zu den Werten des Thermobarometers (in mm Sperrflüssigkeit), multipliziert mit dem Gefäßkonstanten K :

$$x_{\mu\text{l}} = K h_{\text{mm}}$$

In der Gefäßkonstanten K werden alle dem Reaktionssystem (Manometer und Gefäße) und den vorgenannten Versuchsbedingungen zugeordneten Faktoren zusammengefaßt, die sich während des Versuchsablaufes nicht ändern.

Die Berechnung von K wurde der Anleitung zur WARBURG-Technik entnommen (18).

3.3 Ergebnisse

3.31 Ermittlung optimaler Reaktionsbedingungen

Sowohl die Substrate Linolsäure und Linolsäuremethylester als auch die untersuchten Antioxidantien sind extrem hydrophob. Sie in eine stabile wässrige Phase zu bringen, bedarf einer bestimmten Menge eines Lösungsvermittlers. So wurden verschiedene Emulgatoren getestet und derjenige ausgewählt, welcher Linolsäure, Linolsäuremethylester und Tocopherol gut in Lösung hielt. Tocopherol wurde in Isopropanol gelöst. Die Tabellen 1a und 1b zeigen die typische Zusammensetzung der Reaktionssysteme.

Als Emulgator dienten Pril, Tween 20 und Tween 80, wobei letzteres gleichzeitig Substrat war. Tabelle 2 zeigt Reaktionssysteme, Substrate und die Art der ausgeführten Versuche. Versuche zur Ermittlung des günstigsten pH-Bereiches ergaben ein Reaktionsoptimum bei pH 9,13 für das System A. Die Reaktionsgeschwindigkeit war hierbei am größten. Die untersuchten Puffer und ihre pH-Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt. Für die Reaktionssysteme B und C wurde ein pH-Wert von 4,13 verwendet.

Die Untersuchungen mit Reaktionssystem A wurden bei 30°C, die mit Reaktionssystem B und C bei 40°C ausgeführt. Eine zusätzliche Versuchsreihe mit Fe(II)-EDTA als Katalysator ergab eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Abb. 1, Tab. 4).

Tabelle 1a

Versuchsansatz im Reaktionssystem A

0,02 ml	Linolsäure
0,08 ml	Isopropanol bzw. Isopropanol/Tocopherol
3,00 ml	Puffer
0,50 ml	Katalysator

3,60 ml	Gesamtvolumen
---------	---------------

Tabelle 1b

Versuchsansatz " in den Reaktionssystemen
B und C

0,01 ml	Linolsäuremethylester
0,02 ml	Isopropanol bzw. Isopropanol/Tocopherol
0,30 ml	Fe(II)-o-Phenanthrolin
2,97 ml	Dest. Wasser

3,50 ml	Gesamtvolumen
---------	---------------

* Jeweils für 50 bis 100 Versuche angesetzt, um Pipettierfehler auszuschließen. Die verschiedenen Tocopherolkonzentrationen wurden mit Hilfe einer Verdünnungsreihe hergestellt.

Tabelle 2
Reaktionssysteme

Zusammensetzung der Reaktionssysteme				
System	pH-Wert	Substrat	Emulgator	Katalysator
A	9,13	Linolsäure 2,18 · 10 ⁻⁵ mol/ml	Puffer mit Pril (Tab. 2)	verschiedene (vergl. Tab. 4 und 5)
B	4,13	Tween 80* (vergl. Tab. 7 - 11)	Tween 80*	Fe(II)-o- Phenanthrolin (vergl. Tab. 7 - 11 und Fig. 3)
C	4,13	Linolsäure- methylester 8,95 · 10 ⁻⁷ mol/ml	Tween 20	Fe(II)-o- Phenanthrolin
				Hemmversuche mit Tocopherolen in verschiedenen Konzentrationen

* Das mittlere Molekulargewicht von Tween 80 wurde zu 1300 angenommen

Tabelle 3

Im Reaktionssystem A geprüfte Puffer

pH-Wert	Puffer * (m)	(g/1000 ml)	Emulgator *	(g/1000 ml)
7,5	Na ₂ HOO ₄ 0,2	17,8	Pril	20,0
8,6	TRIS 0,1	12,9	Pril	5,0
9,5	Borax 0,1	38,1	Pril	5,0
9,13	Borax 0,2	19,1	Pril	5,0

* Puffer und Emulgator-Einwaage wurden in 1000 ml gelöst

Tabelle 4

Sauerstoffverbrauch in $\mu\text{l/ml}$ mit Fe(II)-EDTA $5,36 \cdot 10^{-5}$ mol/ml als Katalysator bei 20° , 30° , 40° und 49°C ; Substrat: Linolsäure $2,18 \cdot 10^{-5}$ mol/ml

Zeit (min)	20°C O_2 ($\mu\text{l/ml}$)	30°C O_2 ($\mu\text{l/ml}$)	40°C O_2 ($\mu\text{l/ml}$)	49°C O_2 ($\mu\text{l/ml}$)
10	2,1	6,5	38,7	24,5
20	8,5	20,4		33,2
30	15,0	34,8		42,2
40	20,6	40,4		
50	27,0	46,6		
60	32,6			
70	37,4			
80	41,5			
90	45,9			

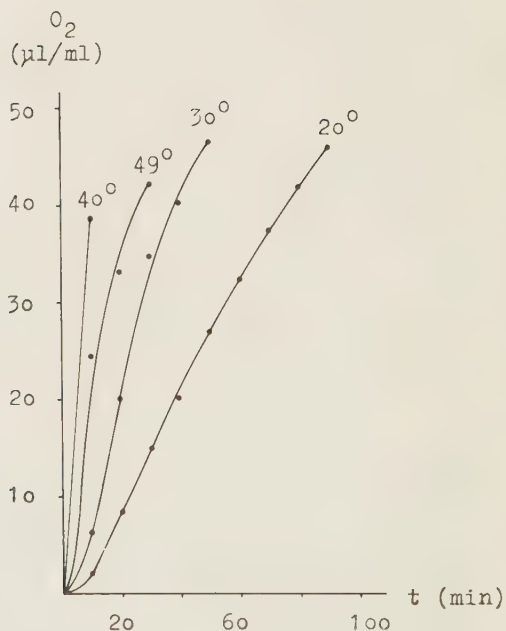


Abb. 1 O_2 -Verbrauch in $\mu\text{l/ml}$ bei 20° , 30° , 40° und 49°C ; Katalysator: Fe(II)-EDTA , $5,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol/ml}$; Substrat: Linolsäure $2,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol/ml}$

3.32 Untersuchung verschiedener Katalysatoren im Reaktionssystem A

a) Metallkomplexe ohne katalytische Aktivität

Fe(II)-K,Na-Tartrat zeigte während der Reaktion einen sofortigen Farbumschlag von grün nach braun. Co(III)- α,α' -Dipyridyl verfärbte sich nach 20 min von rosa nach farblos. Mn(OH)₂ fiel sofort aus, die Lösung wurde milchig trüb. Die Katalysatoren Co(II)-EDTA, Co(III)-Histidin und Co(III)-Tetrazaporphin waren wirkungslos.

b) Katalysatoren mit Induktionsperiode und Valenzwechsel (Tab. 5)

Einige Katalysatoren zeigten eine Induktionsperiode. Im späteren Verlauf der Reaktion war dann der O₂-Verbrauch pro Zeiteinheit eines jeden einzelnen Katalysators konstant (lineare Sauerstoffaufnahme). Induktionsperiode und Sauerstoffverbrauch sind für die einzelnen Katalysatoren verschieden, (siehe Tab. 5). Untersucht wurden die K,Na-Tartrato- und die Phosphatokomplexe des 2- und 3-wertigen Kobalts. Co(II)-K,Na-Tartrat oxidierte zu Co(III)-K,Na-Tartrat während der Reaktion.

c) Katalysatoren ohne Induktionsperiode und mit Valenzwechsel (Tab. 6)

Fe(II)-EDTA und Fe(II)-Phthalocyanintetrasulfonsäure hatten keine Induktionsperiode, jedoch wechselten beide die Valenz während der Reaktion (Tab. 6). Auf Grund dieses Valenzwechsels ergaben Hemmversuche mit verschiedenen Tocopherolen keine reproduzierbaren Ergebnisse.

Tabelle 5

Untersuchung von Katalysatoren im Reaktionssystem A mit Induktionsperiode und Valenzwechsel *

Katalysator	Induktions- periode (min)	Reaktionsverlauf O_2 -Aufnahme während der Induktionsperio- de ($\mu l/ml$)	weitere O_2 - Aufnahme pro 10 min ($\mu l/ml$)	Bemerkungen
⁴ Co(II)-K,Na- Tartarat	50	4,7	13	Farbumschlag von rosa nach braun
Co(III)-K,Na- Tartarat	40	13,0	18	mit äquivalenter Menge H_2O_2 aus Co(II)-K,Na- Tartarat hergestellt
Co(III)-K,Na- Tartarat	90	9,0	19	aus $CoO(OH)$ hergestellt
Co(II)-Pyro- phosphat ¹	120	19,0	8	
Co(III)-Pyro- phosphat	140	21,0	9	

¹ Konzentration $2,78 \cdot 10^{-6}$ mol/ml

Tabelle 6

Untersuchung von Katalysatoren im Reaktionssystem A ohne
Induktionsperiode und mit * bzw. ohne Valenzwechsel

Katalysator	Konzentration	Reaktionsverlauf
Fe(II)-EDTA ¹	5,36 10^{-5} (mol/ml)	pro 10 min 11,3 μ l/ml O ₂ -Aufnahme, Aktivität langsam abnehmend
* Fe(II)-Phthalocyanin- tetrasulfonsäure	-	pro 10 min 32,8 μ l/ml O ₂ -Aufnahme, nach 150 min nur noch 0,92 μ l/ml, O ₂ -Aufnahme pro 10 min
Co(II)-Phthalocyanin- tetrasulfonsäure	2,78 10^{-7} (mol/ml)	pro 10 min 25,9 μ l/ml O ₂ -Aufnahme, Aktivität allmählich abnehmend
Hämin	konz. Lösung	pro 10 min 1,7 μ l/ml O ₂ -Aufnahme, konstanter Verlauf

¹ Hemmversuche mit Fe(II)-EDTA als Katalysator und verschiedenen Tocopherolen
erbrachten keine reproduzierbaren Ergebnisse

Tabelle 7

O_2 -Aufnahme in $\mu\text{l/ml}$ von Linolsäure $2,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol/ml}$,
Co(II)-Phthalocyanintetrasulfonsäure $2,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol/ml}$

Zeit (min)	10	22	40	70	100	140	180
O_2 ($\mu\text{l/ml}$)	23,7	41,6	72,1	110,5	149,4	188,4	219,6

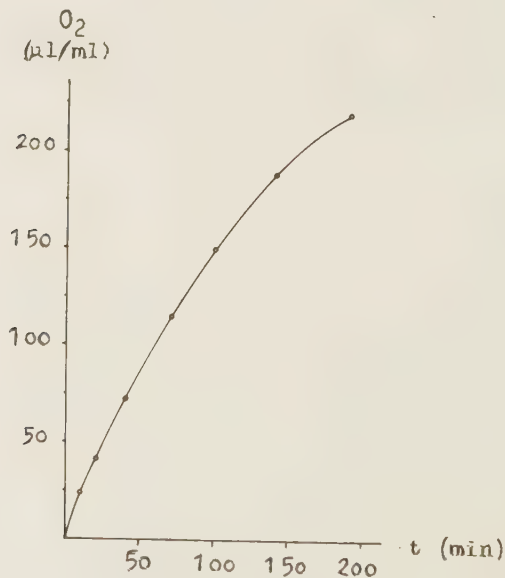


Abb. 2 O_2 -Aufnahme in $\mu\text{l/ml}$ von
Linolsäure $2,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol/ml}$, Co
(II)-Phthalocyanintetrasulfon-
säure $2,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol/ml}$

d) Katalysatoren ohne Induktionsperiode und ohne Valenzwechsel (Tab. 6)

Co(II)-Phthalocyanintetrasulfonsäure trat als Katalysator mit hoher Aktivität gegenüber allen anderen hervor (vergl. auch Abb. 2 und Tab. 7). Selbst Durchblasen von Sauerstoff während 30 min durch eine Lösung des Katalysators änderte seine Aktivität nicht. Co(II) kann in diesem Komplex nur durch Perchlorsäure zu Co(III) oxidiert werden, wobei der Phthalocyaninkomplex zerstört wird. Co(II)-Phthalocyanintetrasulfonsäure in einer Konzentration von $2,78 \cdot 10^{-8}$ mol/ml katalysiert die Oxidation von Linolsäure ($2,18 \cdot 10^{-5}$ mol/ml) stark; in 40 min wurden über 70 μ l/ml Sauerstoff verbraucht.

Dagegen führte Hämin in konzentrierter Lösung unter gleichen Reaktionsbedingungen nur zu einer O_2 -Aufnahme von 1,7 μ l/ml je 10 min über eine Reaktionsdauer von 3 Stunden.

3.33 Versuche im Reaktionssystem B

Das Reaktionssystem B bestand aus dem Substrat Tween 80, das gleichzeitig als Emulgator diente, und dem Katalysator Fe(II)-o-Phenanthrolin (Ferroin). Dieser Katalysator zeigte keinen Valenzwechsel und wies eine relativ gute Aktivität auf.

Mit diesem System wurden mehrere Katalysatorkonzentrationen bei konstanter Substratkonzentration sowie verschiedene Substratkonzentrationen bei konstanter Katalysatorkonzentration untersucht (Abb. 3, Tab. 8 - 12).

Die Auswertung ergab, daß bei konstanter Katalysatorkonzentration der O_2 -Verbrauch mit zunehmender Substratkonzentration stieg. Das gleiche galt für steigende Katalysatorkonzentrationen bei konstanter Substratkonzentration. Wie aus Abb. 3 zu erkennen ist, stehen Substrat und Katalysatorkonzentration in keiner linearen Relation zueinander.

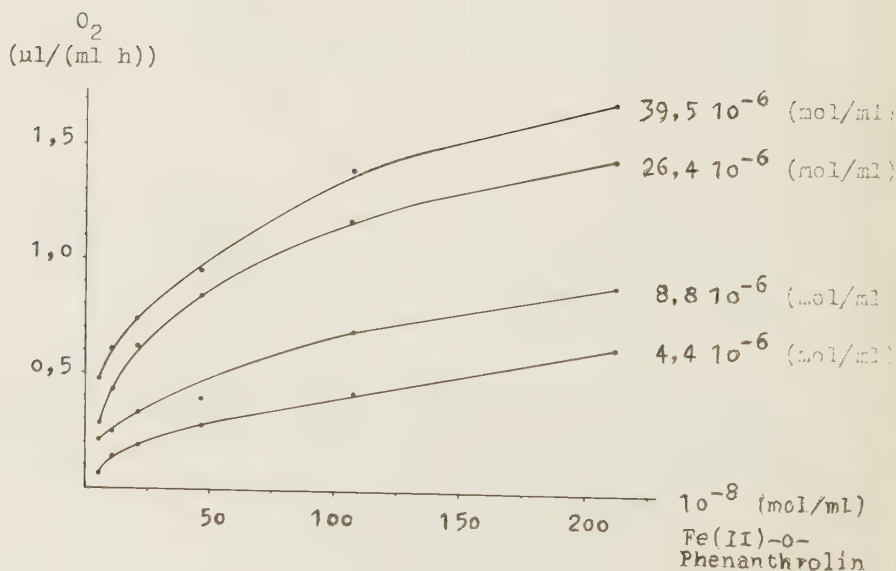


Abb. 3 O_2 -Verbrauch verschiedener Tween 80 Konzentrationen bei verschiedenen $Fe(II)$ -o-Phenanthrolinkonzentrationen

Die folgenden Tabellen 8 - 12 geben den O_2 -Verbrauch bei Tween 80 als Substrat mit verschiedenen Fe(II)-o-Phenanthrolinkonzentrationen bei 40°C wieder.

Tabelle 8
(Tween 80): $4,4 \cdot 10^{-6}$ mol/ml

Zeit (min)	Fe(II)-o-Phenanthrolin 10^{-8} mol/ml					
	214,0	107,0	42,7	21,4	10,7	5,4
10	7,6	-	2,7	2,1	1,1	-
20	14,1	9,1	6,0	4,0	2,6	0,7
30	-	-	9,1	6,3	4,1	-
40	27,1	18,6	11,4	8,1	5,4	1,6
50	-	-	13,1	9,6	6,3	-
60	37,4	25,7	16,3	11,4	8,3	3,7

Tabelle 9
(Tween 80): $8,8 \cdot 10^{-6}$ mol/ml

Zeit (min)	Fe(II)-o-Phenanthrolin 10^{-8} mol/ml					
	214,0	107,0	42,9	21,9	10,7	5,4
10	13,1	8,3	-	-	3,4	2,4
20	22,4	16,9	8,6	7,4	5,7	4,6
30	30,3	23,1	-	-	8,6	6,6
40	38,3	29,4	17,7	12,6	10,6	8,6
50	44,0	36,0	-	-	12,9	10,3
60	53,4	41,4	23,7	17,7	15,4	12,6

Tabelle 10

(Tween 80): $26,4 \cdot 10^{-6}$ mol/ml

Zeit (min)	Fe(II)-o-Phenanthrolin 10^{-8} mol/ml					
	214,0	107,0	42,9	21,9	10,7	5,4
10	20,6	17,4	11,2	7,7	4,6	-
20	36,0	32,0	20,6	15,1	9,1	5,4
30	51,0	42,3	28,6	20,9	13,7	-
40	62,9	52,6	36,0	27,1	18,0	12,0
50	77,1	62,0	44,3	32,3	21,1	-
60	86,9	70,0	50,6	37,4	26,0	16,9

Tabelle 11

(Tween 80): $39,5 \cdot 10^{-6}$ mol/ml

Zeit (min)	Fe(II)-o-Phenanthrolin 10^{-8} mol/ml					
	214,0	107,0	42,9	21,9	10,7	5,4
10	24,0	20,9	13,1	10,9	5,1	4,6
20	41,7	36,9	24,3	18,6	12,0	10,9
30	59,1	48,3	33,1	26,3	18,6	15,1
40	74,3	60,0	42,0	33,4	24,3	19,4
50	89,4	72,0	51,4	38,9	29,7	24,3
60	101,4	83,7	57,1	44,9	34,3	28,6

Tabelle 12

O₂-Aufnahme nach 60 min Reaktionszeit in $\mu\text{l}/(\text{ml min})$

Fe(II)-o- Phenanthrolin in 10^{-8} mol/ml	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$26,4 \cdot 10^{-6}$	$39,5 \cdot 10^{-6}$
5,4	0,062	0,210	0,282	0,477
10,7	0,138	0,257	0,433	0,572
21,4	0,190	0,295	0,623	0,748
42,9	0,272	0,395	0,843	0,952
107,0	0,428	0,690	1,167	1,395
214,0	0,623	0,890	1,448	1,690

3.34 Versuche im Reaktionssystem C

Im Reaktionssystem C wurde das Substrat Linolsäure, das gegenüber Sauerstoff sehr empfindlich ist, durch Linolsäuremethylester ersetzt. Die Linolsäuremethylesterkonzentration betrug in allen Versuchen $8,95 \cdot 10^{-7}$ mol/ml. Katalysator war auch in diesem System Fe(II)-o-Phenanthrolin.

Abb. 4 (Tab. 13) zeigt, daß bei einer Katalysatorkonzentration von $5,36 \cdot 10^{-8}$ mol/ml in 30 min etwa 45 μ l/ml Sauerstoff verbraucht wurden. Man erkennt außerdem, daß die Oxidationsgeschwindigkeit im späteren Verlauf der Reaktion kleiner wird.

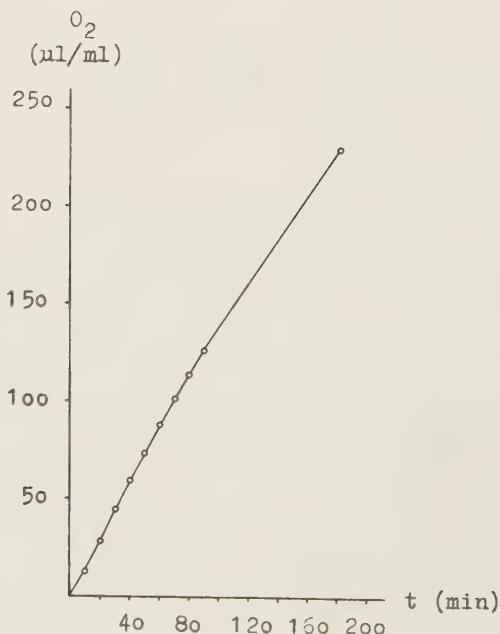


Abb. 4 O_2 -Verbrauch in μ l/ml mit Linolsäuremethylester ($8,95 \cdot 10^{-7}$ mol/ml) und Fe(II)-o-Phenanthrolin ($2,68 \cdot 10^{-8}$ mol/ml)

Tabelle 13

O₂-Verbrauch in µl/ml von 8,95 10⁻⁷ mol/ml Li-
nolsäuremethylester mit 2,68 10⁻⁸ mol/ml Fe(II)
-o-Phenanthrolin

Zeit (min)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	180
O ₂ (µl/ml)	13,2	28,9	44,2	69,8	73,4	87,2	101,3	113,1	125,3	226,1

In einer anderen Versuchsreihe wurden Linolsäuremethylesterkonzentrationen von 8,95-, 4,48- und 0,89 10^{-7} mol/ml mit einer Fe(II)-o-Phenanthrolinkonzentration von 4,29 10^{-7} mol/ml untersucht. Hierbei verhielt sich der O_2 -Verbrauch nicht linear zur Substratkonzentration (Tab. 14).

Tabelle 14

O_2 -Verbrauch in μ l/ml verschiedener Linolsäuremethylesterkonzentrationen, Fe(II)-o-Phenanthrolin 4,29 10^{-7} mol/ml

Zeit (min)	Linolsäuremethylester 10^{-7} mol/ml		
	8,95	4,48	0,89
10	20,6	18,0	2,4
20	58,6	33,0	11,0
30	75,6	45,3	13,3
40	93,6	58,2	16,0
50	107,9	69,1	19,2
60	122,9	81,6	22,4
70	138,7	90,5	25,3
80		99,9	28,3
90		110,2	31,5
100			34,1
110			37,1
120			40,0

3.35 Versuche im Reaktionssystem C mit verschiedenen Tocopherolen

α -Tocopherol

Zunächst wurden Hemmversuche mit α -Tocopherol in einem Konzentrationsbereich von $2,86 - 10,7 \cdot 10^{-8}$ mol/ml durchgeführt. Trug man bei Tocopherolkonzentrationen von 2,68-, 3,71-, 4,85-, 8,03- bzw. $10,7 \cdot 10^{-8}$ mol/ml den O_2 -Verbrauch in $\mu\text{l/ml}$ gegen die Zeit auf, so zeigte sich, daß die Hemmung der Oxidation durch α -Tocopherol nicht direkt konzentrationsabhängig war (Abb. 5, Tab. 14). Mit zunehmender α -Tocopherolkonzentration nahm die O_2 -Aufnahme ab, erreichte aber ein Minimum bei der Konzentration von $3,71 \cdot 10^{-8}$ mol/ml, um mit höheren α -Tocopherolkonzentrationen wieder zuzunehmen.

Die graphische Darstellung (Abb. 6, Tab. 15) der O_2 -Aufnahme in $\mu\text{l}/(\text{ml min})$ nach 50 min bei verschiedenen α -Tocopherolkonzentrationen zeigte ein Reaktionsminimum, d. h. eine maximale Hemmung, in einem Konzentrationsbereich von $3,0 - 5,0 \cdot 10^{-8}$ mol/ml α -Tocopherol.

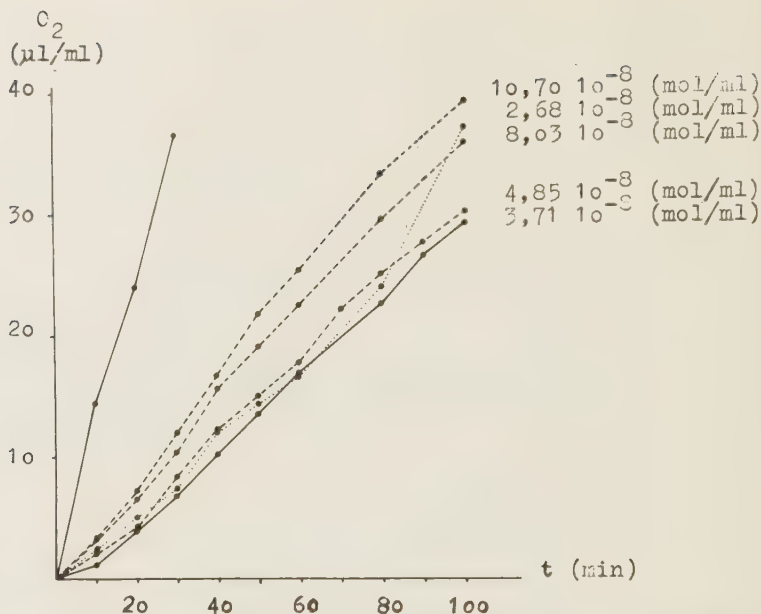


Abb. 5 O_2 -Verbrauch in $\mu\text{l/ml}$ verschiedener α -Tocopherolkonzentrationen; Linolsäuremethylester $8,95 \cdot 10^{-7}$ mol/ml, Fe(II)-o-Phenanthrolin $5,36 \cdot 10^{-8}$ mol/ml

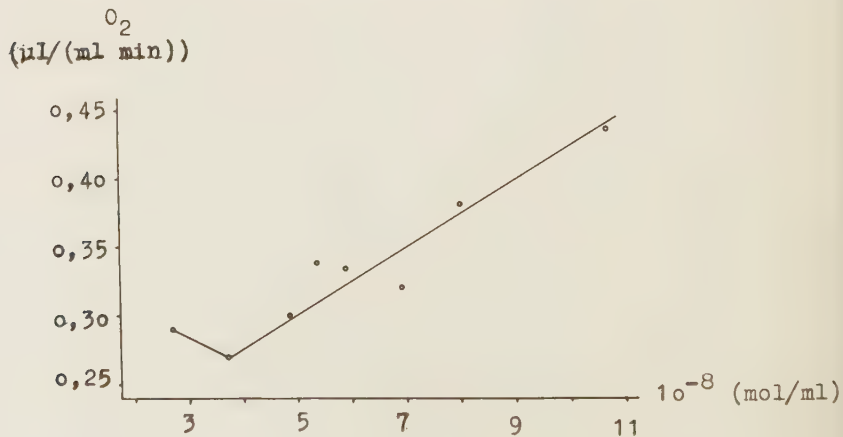


Abb. 6 O_2 -Verbrauch in $\mu\text{l/(ml min)}$ nach 50 min (aus Abb. 5 entnommen), Linolsäuremethylester $8,95 \cdot 10^{-7}$ mol/ml, Fe(II)-o-Phenanthrolin $5,36 \cdot 10^{-8}$ mol/ml

Tabelle 15

O₂-Verbrauch in µl/ml verschiedener α-Tocopherolkonzentrationen; Linolsäuremethylester 8,95 10⁻⁷ mol/ml, Fe(II)-o-Phenanthrolin 5,36 10⁻⁸ mol/ml

Zeit (min)	α-Tocopherol 10 ⁻⁸ mol/ml								Kon- trolle
	2,68	3,71	4,85	5,36	5,9	6,97	8,03	10,7	
10	2,4	1,1	2,1	2,1	2,0	2,3	3,3	3,4	13,4
20	5,1	3,9	4,3	5,1	4,7	4,6	6,4	7,2	24,0
30	7,4	6,8	8,6	9,7	9,3	8,6	10,4	12,0	36,6
40	12,0	10,2	12,3	12,5	12,5	12,6	15,6	16,7	
50	14,3	13,5	15,0	16,9	16,7	16,0	19,0	21,7	
60	16,6	16,9	17,7	20,0	20,0	19,4	22,4	25,2	
70			22,0	24,0	24,0				
80	23,9	22,6	24,9	25,4	27,1	26,9	29,4	33,1	
90		26,4	27,7	27,4	30,0		35,7		
100	36,9	29,1	30,0	30,3	32,6	32,3	35,7	39,1	
110	42,9	32,9	33,1	33,1	35,4	35,4	38,1	42,0	
120		31,7	37,4		39,1				

O₂-Verbrauch in µl/(ml min) nach 50 min

0,29 0,27 0,30 0,34 0,33 0,32 0,38 0,43

* Die Werte dieser Kolonnen sind in Abb. 5 nicht eingezeichnet

Ein weiterer Versuch mit α -Tocopherol sollte nun zeigen, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit und somit auch der O_2 -Verbrauch bei Tocopherolkonzentrationen kleiner als $2,68 \cdot 10^{-8}$ und größer als $10,7 \cdot 10^{-8}$ mol/ml verhielt. Hierzu wurde ein Konzentrationsbereich von $0,29 - 57,0 \cdot 10^{-8}$ mol/ml gewählt, wobei die Fe(II)-o-Phenanthrolinkonzentration auf $2,68 \cdot 10^{-8}$ mol/ml verdoppelt wurde.

Der O_2 -Verbrauch in Gegenwart verschiedener α -Tocopherolkonzentrationen ließ nun erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei den Konzentrationen $2,9 - 3,6 \cdot 10^{-8}$ mol/ml am niedrigsten war. Dies zeigt deutlich Abb. 7 (Tab. 1). Demnach liegt im α -Tocopherolbereich von $2,0 - 4,0 \cdot 10^{-8}$ mol/ml ein Reaktionsminimum vor.

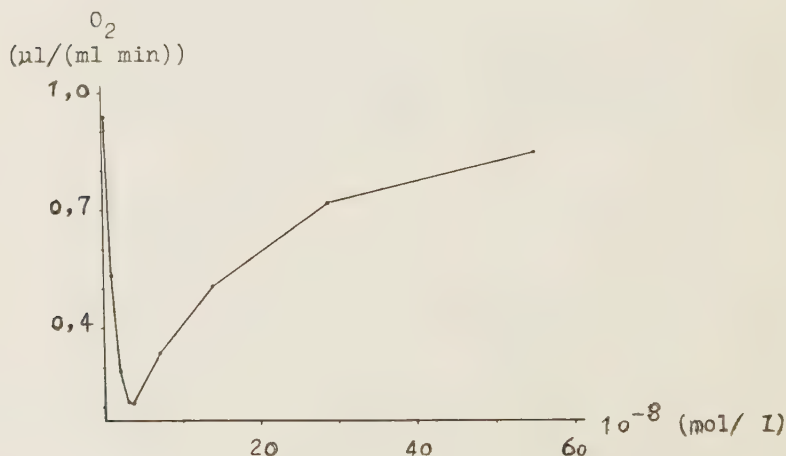


Abb. 7 O_2 -Verbrauch in $\mu l/(ml \text{ min})$ nach 50 min verschiedener α -Tocopherolkonzentrationen, Linolsäuremethylester $8,95 \cdot 10^{-7}$ mol/ml, Fe(II)-o-Phenanthrolin $2,68 \cdot 10^{-7}$ mol/ml

Tabelle 16

O₂-Verbrauch in µl/ml verschiedener α-Tocopherolkonzentrationen;
 Linolsäuremethylester 8,95 10⁻⁷ mol/ml, Fe(II)-o-Phenanthrolin
 2,68 10⁻⁸ mol/ml

Zeit (min)	0,29	1,1	2,0	2,9	3,6	7,1	14,0	29,0	57,0	Kon- trolle
10	2,7	1,4	1,1	0,9	0,9	1,4	31,4	3,4	4,6	9,1
20	13,4	4,3	3,6	3,9	3,1	4,9	7,7	10,6	13,4	20,6
30	23,7	10,1	6,4	7,1	6,0	9,1	13,1	16,9	22,9	32,5
40	36,1	17,7	9,9	9,4	8,3	13,4	19,7	27,7	33,7	47,0
50	46,9	26,9	14,6	10,7	10,6	16,9	25,4	36,0	42,0	
60		37,1	21,7	14,6	13,4	21,4	31,1	42,9		
70		47,0	30,4	19,7	17,4	24,6				
80			39,0	26,7	21,7	27,4				
90			47,1	30,5	30,0	29,7				
100				34,9						
110				40,3						

O₂-Verbrauch in µl/(ml min) nach 50 min

0,94 0,54 0,29 0,21 0,21 0,34 0,51 0,72 0,84

γ -Tocopherol

Mit γ -Tocopherol wurden Hemmversuche im Konzentrationsbereich von $0,29 - 5,72 \cdot 10^{-8}$ mol/ml bei einer Fe(II)-o-Phenanthrolinkonzentration von $2,68 \cdot 10^{-8}$ mol/ml und einer Linolsäuremethylesterkonzentration von $8,95 \cdot 10^{-7}$ mol/ml durchgeführt. Die Aufzeichnung des O_2 -Verbrauches in μ l/ml nach 50 min ergab im Konzentrationsbereich von $2,0 - 5,0 \cdot 10^{-8}$ mol/ml γ -Tocopherol ein Minimum (Abb. 8, Tab. 17). Alle anderen Konzentrationen verbrauchten mehr Sauerstoff.

δ -Tocopherol

Analoge Hemmversuche mit δ -Tocopherol unter gleichen Bedingungen erbrachten ein dem γ -Tocopherol sehr ähnliches Ergebnis. Wie aus Abb. 8 (Tab. 18) zu erkennen ist, wurde auch hier im δ -Tocopherolbereich von $2,0 - 5,0 \cdot 10^{-8}$ mol/ml ein Reaktionsminimum beobachtet. Der O_2 -Verbrauch war in diesem Bereich am kleinsten, alle anderen δ -Tocopherolkonzentrationen hatten eine größere Reaktionsgeschwindigkeit und verbrauchten somit mehr Sauerstoff je Zeiteinheit.

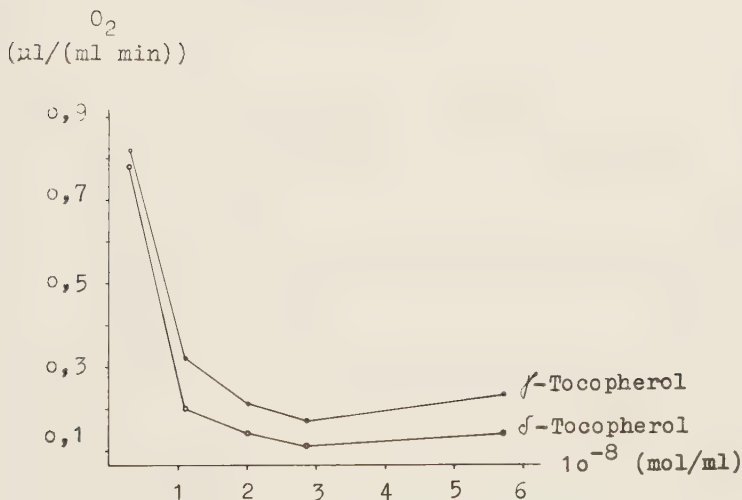


Abb. 8 O_2 -Verbrauch in $\mu\text{l}/(\text{ml min})$ nach 50 min verschiedener γ - und δ -Tocopherolkonzentrationen, Linolsäuremethylester $8,95 \cdot 10^{-7} \text{ mol/ml}$, $\text{Fe(II)-o-Phenanthrolin}$ $2,68 \cdot 10^{-8} \text{ mol/ml}$

Tabelle 17

O₂-Verbrauch in $\mu\text{L/ml}$ verschiedener β -Tocopherolkonzentrationen; Linolsäuremethylester $8,95 \cdot 10^{-7} \text{ mol/ml}$, Fe (II)-o-Phenanthrolin $2,68 \cdot 10^{-8} \text{ mol/ml}$

Zeit (min)	β -Tocopherol 10^{-8} mol/ml				Kontrolle
	0,29	1,14	2,00	2,86	5,72
10	2,6	0,9	0,6	-	-
20	11,1	3,4	2,6	0,9	9,2
30	20,6	5,4	4,4	4,3	21,0
40	30,6	8,3	7,7	6,6	31,5
50	46,9	16,0	10,6	8,6	42,0
60		22,3	13,4	11,4	11,7
70		29,7	17,1	14,6	13,4
80		42,3	27,4	19,4	16,3
90			34,0	26,9	18,9
100			41,4	33,7	23,4
110				39,4	26,3
120					29,4
					39,4

O₂-Verbrauch in $\mu\text{L/(ml min)}$ nach 50 min

0,82 0,32 0,21 0,17 0,23

Tabelle 18

O₂-Verbrauch in µl/ml verschiedener α -Tocopherolkonzentrationen; Linolsäuremethylester 8,95 10^{-2} mol/ml, Fe(II)-o-Phenanthrolin 2,68 10^{-8} mol/ml

Zeit (min)	α -Tocopherol 10^{-8} mol/ml				Kontrolle
	0,29	1,14	2,00	2,86	5,72
10	2,3	--	0,9	--	0,6
20	8,6	1,7	1,1	0,3	1,1
30	19,4	4,3	2,9	2,6	2,3
40	28,9	7,1	5,4	4,3	4,3
50	38,3	10,0	7,1	5,4	7,1
60		18,3	9,4	8,6	8,0
70		15,7	12,6	11,7	11,1
80		22,3	15,1	14,3	13,4
90		24,6	18,0	16,9	15,4
100		30,9	22,6	19,1	18,0
110		36,6	25,4	20,9	20,0
120			32,0	23,4	22,9
130			37,4	24,0	24,0
140				29,7	26,9

O ₂ -Verbrauch in μ l/(ml min) nach 50 min					
	0,77	0,20	0,14	0,11	0,14

3.4 Diskussion

Kettenstart, Kettenwachstum und Kettenabbruch hängen direkt mit der Radikalkonzentration zusammen. Antioxidantien können Kettenstart und Kettenwachstum verhindern bzw. verzögern, da sie in der Lage sind, Radikale abzufangen.

Versuche mit Tocopherol, Linolsäuremethylester und Fe(II)-o-Phenanthrolin ergaben nun, daß nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich eine maximale Hemmung auftritt. Dieser Bereich lag unter diesen Versuchsbedingungen für α -Tocopherol bei $3,0 - 4,0 \cdot 10^{-8}$ mol/ml, für β - und δ -Tocopherol jeweils bei $2,0 - 5,0 \cdot 10^{-8}$ mol/ml. Höhere und niedrigere Tocopherolkonzentrationen hemmten weniger. Bei niedrigeren war dies zu erwarten, jedoch nicht bei den höheren Tocopherolkonzentrationen.

Auch andere Autoren (19) stellten dieses Verhalten von Tocopherol fest und bezeichneten es als prooxidativen Effekt (1). Bei ausreichend großen Konzentrationen kann Tocopherol selbst zum Substrat werden und nach Oxidation zum Phenoxyl-Radikal seinerseits Ketten auslösen:

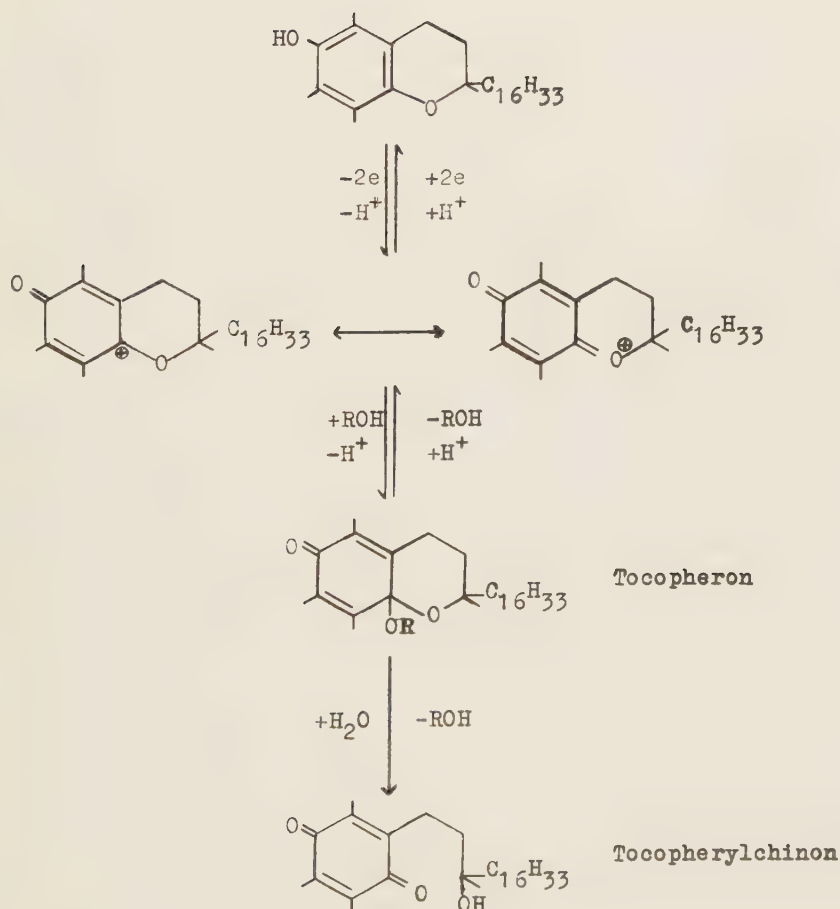


oder sich mit einem Kohlenwasserstoff umsetzen



Die Existenz des Phenoxyl-Radikals als erstes Produkt der Oxidation von α -Tocopherol ist sichergestellt (20).

Der weitere Verlauf der α -Tocopheroloxidation hängt vom Milieu und Typ des Oxidationsmittels ab. Folgendes Schema zeigt die Oxidation von α -Tocopherol in polarer Lösung:



Ein signifikanter Unterschied der Hemmwirkung von α -, γ - und δ -Tocopherol auf Grund ihrer Struktur, wie er in organischer Phase gefunden wurde (21), konnte in wässriger Phase nicht beobachtet werden.

4. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Autoxidation von ungesättigten Fettsäuren und ihre Hemmwirkung durch natürliche Antioxidantien auch in stabiler, wässriger Phase zu untersuchen.

Um eine angemessene Reaktionszeit bei Temperaturen von 30° bzw. 40°C zu erhalten, war die Anwesenheit eines Autoxidationskatalysators notwendig. Eine Reihe von Katalysatoren wurden auf ihre Aktivität geprüft.

Alle Hemmversuche wurden mit Linolsäuremethylester als Substrat und Fe(II)-o-Phenanthrolin als Katalysator ausgeführt. Als Antioxidantien wurden α -, β - und γ -Tocopherol geprüft. Ihre maximale Hemmwirkung lag im gleichen Konzentrationsbereich von 2,0 - 5,0 10^{-8} mol/ml. Eine Konzentrationserhöhung der Tocopherole im Reaktionsansatz führte zu keiner verstärkten Hemmung, sondern im Gegenteil zu einer beschleunigten Reaktion im Sinne eines prooxidativen Effektes.

11. George, P. J. J. Chem. Soc. 4349 (1954)
12. Gomberg, M. Ber. 33, 3150 (1900)
13. Heaton, F. W. J. Lipid Res. 2, 152 (1961)
Uri, N.
14. Elvidge, J. A. Proc. Chem. Soc. 195 (1959)
15. Martell, A. E. Chemistry of Metal Chelate Compounds;
Prentice Hall, Inc. New York 1952
16. Mahoney, L. R. Angew. Chem. 81, 555 (1969)
17. Gattermann, L. Die Praxis des organischen Chemikers,
Wieland, Th. 41. Auflage 1962
W. de Gruyter & Co, Berlin 1962
18. Warburg Apparate B. Braun, Melsungen, Apparatebau
Verlag Gutenberg, Melsungen
19. Ware, C. M. Lipids, 3, (2) 182, (1968)
Wishner, L. A.
20. Boguth, W. Intern. Z. Vitaminforsch.,
Niemann, H. B 39, 429 (1969)
21. Lea, L. H. J. Sci. Food Agric., 10, 537 (1959)
Ward, R. J.

L e b e n s l a u f

Am 29. 4. 1941 wurde ich in Würzburg geboren.

In Veitschöchheim ging ich vom Herbst 1947 bis zum Sommer 1951 in die Volksschule. Das Realgymnasium Würzburg besuchte ich vom Herbst 1951 bis Sommer 1956 . Danach trat ich in das Bachgau Gymnasium Babenhausen/Hessen ein. Ab Ostern 1958 besuchte ich das Gymnasium Waldmichelbach/Odenwald, wo ich am 14. 3. 1961 die Reifeprüfung ablegte.

Zunächst studierte ich vom SS 1961 - WS 1963 Medizin in Würzburg. Vom SS 1963 - SS 1968 studierte ich Veterinärmedizin in Giessen. Am 22. 4. 1965 bestand ich die Tierärztliche Vorprüfung und am 19. 8. 1968 die Tierärztliche Prüfung.

Meine Praktikantenzeit leistete ich bei Dr. W. Hammer in Rodheim/Bieber ab. Die Approbation erhielt ich am 1. März 1969. Nach einer kurzen Vertretung bin ich seit dem 10. 4. 1969 im Veterinär Physiologischen Institut der Justus Liebig-Universität Giessen als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle beschäftigt. Die vorliegende Dissertation fertigte ich in der Zeit von 1966 - 1968 im Institut für Biochemie und Endokrinologie unter Leitung von Herrn Professor Dr. Dr. W. Boguth an.

Im Sommer 1965 habe ich geheiratet und bin inzwischen Vater von zwei Kindern im Alter von 3 und 4 Jahren.

Nach Abschluß dieser Arbeit möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. Dr. W. Boguth für die Überlassung des Themas und seiner wohlwollenden Förderung bei der Anfertigung dieser Dissertation recht herzlich bedanken.

Allen Mitarbeitern des Institutes danke ich für Ihre Unterstützung.

